

На правах рукописи

**БАБАШКИНА МАРИЯ ГЕННАДЬЕВНА**

**ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ  
N-ТИОФОСФОРИЛТИОМОЧЕВИН  
С КАТИОНОМ МЕДИ(I)**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2006

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А. М. Бутлерова Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина" Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель:	кандидат химических наук, доцент Соколов Феликс Дмитриевич
Научный консультант:	доктор химических наук, профессор Забиров Наиль Галиевич
Официальные оппоненты	доктор химических наук, в. н. с. Бурилов Александр Романович кандидат химических наук, доцент Казымова Марина Александровна
Ведущая организация	Казанский государственный технологический университет

Защита диссертации состоится "21" декабря 2006 года в 14 часов на заседании Диссертационного совета К 212.081.04 по химическим наукам при Казанском государственном университете им. В. И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, Химический институт им. А. М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н. И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская 18, Казанский государственный университет, Научная часть.

Автореферат разослан "\_\_\_" ноября 2006 года.

Учёный секретарь  
Диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент

Л. Г. Шайдарова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Комплексы катионов меди(I) и серебра(I) с элементоорганическими лигандами вызывают значительный научно-практический интерес. Они находят применение в качестве катализаторов, моделей активных центров медьсодержащих ферментов, основы для новых типов люминесцентных материалов. Разнообразие структур, иллюстрирующее богатство типов взаимодействия металл-элемент, а также способность к образованию полиядерных комплексов, содержащих связи металл-металл, делает интересным изучение строения и закономерностей образования таких координационных соединений.

Особое место среди элементоорганических лигандов, используемых для синтеза комплексов катионов меди(I) и серебра(I), занимают соединения, содержащие атомы халькогенов и фосфора. Лиганды данного типа обладают такими важными особенностями фосфорорганических хелатообразователей как термическая и химическая стабильность. Присутствие в хелатном цикле атома фосфора придает ему большую конформационную свободу, что, несомненно, вносит свой вклад в особенности образования полиядерных комплексов. В последнее время большое внимание уделяется изучению строения полиядерных хелатов меди(I), серебра(I) и золота(I) с дитио(селено)кислотами фосфора  $R_2P(X)YH$ , а также их производными, такими как имидодитио(селено)фосфинаты  $R_2P(X)NHP(Y)R'_2$  ( $X, Y = S, Se$ ). Вместе с тем, строение и свойства комплексов близких аналогов этих соединений - N-(тио)фосфорилированных (тио)мочевин и (тио)амидов  $RC(X)NHP(Y)R'_2$ , остаются практически неизученными.

Подавляющее большинство фосфорорганических лигандов  $R_2P(X)YH$ , и  $R_2P(X)NHP(Y)R'_2$ , исследованных на сегодняшний день, содержат относительно простые арильные или алкоксильные заместители R и R'. Присутствие атома углерода во фрагменте X-C-N-P облегчает химическую модификацию N-(тио)фосфорил(тио)мочевин и позволяет синтезировать лиганды, содержащие несколько хелатирующих групп, либо соединения, содержащие дополнительные координационно-активные, либо реакционноспособные заместители R. Лиганды такого рода и их комплексы могут быть использованы для синтеза различных типов гетероядерных комплексных соединений.

Подобные исследования важны не только для понимания фундаментальных закономерностей процессов образования полиядерных координационных структур, но и открывают пути для дальнейшего использования образующихся молекул.

**Цель работы.** Настоящая диссертационная работа посвящена изучению комплексообразующих свойств N-тиофосфорилированных тиомочевин и тиоамидов общей формулы  $RC(S)NHP(S')(OPri)_2$  ( $R = AlkNH, Alk_2N, ArNH, PyNH, Ph$ ) по отношению к катионам меди(I). Целью работы является установление закономерностей влияния природы фосфорорганического лиганда на строение образующихся полиядерных комплексов.

**Научная новизна работы.** Реакцией N-тиофосфорилированных тиомочевин и тиоамидов  $RC(S)NHP(S')(OPri)_2$  (HL;  $R = AlkNH, Alk_2N, ArNH,$

PyNH, Ph) с иодидом меди(I) и трис-трифенилфосфин иодидом меди(I) впервые синтезированы полиядерные хелаты общей формулы  $[\text{CuL}]_n$  и их моноядерные аналоги состава  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$  и  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{L}]$ , где  $\text{R} = (6\text{-аминопиридин})\text{-}2\text{-ил}$ .

Строение и состав полученных соединений были исследованы с помощью набора современных физических методов ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР, MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$ , CP MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии, ES масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа (РСА). На основании полученных данных установлено, что во всех исследованных соединениях меди(I) N-тиофосфорилтиомочевины участвуют в координации атомами серы тиокарбонильной и тиофосфорильной групп. Стабилизация структуры всех синтезированных нами полиядерных комплексов происходит, в первую очередь, посредством мостиковых связей с участием атомов серы тиокарбонильной группы. Впервые показано, что при  $\text{R} = \text{PhNH}$  лиганды в составе фрагмента  $\text{CuL}$  способны к дополнительной координации с участием атомов серы тиофосфорильного фрагмента.

С использованием методов РСА и MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии впервые показано для комплексов N-тиофосфорилированных тиомочевин и тиоамидов с катионом меди(I), что состав полиядерных хелатов в кристаллической фазе зависит от строения заместителя  $\text{R}$  в составе элементоорганического лиганда.

Впервые установлено, что взаимодействие полиядерных комплексов  $[\text{CuL}]_n$  с дополнительными донорными лигандами ( $\text{Dn}$ ), такими как трифенилфосфин, 1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридил, приводит к диссоциации полиядерных молекул. На ряде примеров показано, что к аналогичному результату приводит введение лиганда ( $\text{Dn}$ ) в реакционную смесь  $\text{CuI} + \text{K}^+\text{L}^-$ . Идентичность строения гетероядерных комплексов состава  $[\text{Cu}(\text{Dn})\text{L}]$ , синтезированных этими способами, установлена с использованием методов ИК  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии и элементного анализа.

Впервые показано, что используемые нами методы синтеза хелатов меди(I) могут быть применены для синтеза металлсодержащих комплексообразователей, способных к избирательному связыванию катионов и органических молекул. Реакции тетрафункциональной тиомочевины, содержащей фрагмент циклама ( $\text{H}_4\text{L}^{\text{Cycl}}$ ), и бифункциональной тиомочевины на основе фрагмента 1,10-диаза-18-краун-6 ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{CR}}$ ) с  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{I}$  и  $\text{CuI}$  позволили синтезировать комплексы состава  $[(\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2)_4\text{L}^{\text{Cycl}}]$ ,  $[(\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2)_2\text{L}^{\text{CR}}]$  и  $[\text{Cu}_2\text{L}^{\text{CR}}]$ .

Макроциклы, модифицированные моно- и полиядерными комплексами катионов Ib группы, представляют несомненный интерес в качестве новых типов катализаторов, моделей биологических объектов, селективных комплексообразователей и сенсоров ионов и органических молекул. Взаимодействие бифункционального комплекса  $[(\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2)_2\text{L}^{\text{CR}}]$  с пикратами щелочных металлов  $\text{M}^+\text{Pic}^-$  в системе  $\{[(\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2)_2\text{L}^{\text{CR}}] \text{CDCl}_3 / (\text{M}^+\text{Pic}^-) \text{D}_2\text{O}\}$  ( $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ) впервые было изучено методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ . Установлено, что данное соединение способно к более эффективному и селективному связыванию катиона  $\text{K}^+$  по сравнению с исходной краун-содержащей мочевиной.

**Практическая значимость работы.** Атом меди(I) в составе полиядерных хелатов  $[CuL]_n$  является координационно-ненасыщенным и проявляет выраженные электрофильные свойства. Благодаря этому они могут быть с успехом использованы для синтеза широкого круга гетеролигандных производных. Процесс разрушения полиядерного фрагмента протекает в мягких условиях (апротонный растворитель, низкая температура), что может оказаться полезным для направленного синтеза соединений трехкоординированного катиона меди(I), а также при вовлечении в реакцию лигандов, неустойчивых к действию окислителей и нуклеофилов.

Совместно с к. х. н., доцентом кафедры физической химии Химического института им. А. М. Бутлерова КГУ Зазыбиным А. Г. и аспирантом данной кафедры Осиповой О. Л., была исследована каталитическая активность синтезированных нами моно- и полиядерных комплексов меди(I) в реакции Хараша и обнаружена способность данных комплексов вызывать образование полистирола с низкой степенью полидисперсности.

Полученные в ходе работы комплексы меди с тиомочевинами, содержащими макроциклические фрагменты, могут быть использованы в качестве экстрагентов, мембранных переносчиков, комплексообразователей в аналитической химии, в частности, при создании ион-селективных электродов.

**Апробация работы и публикации.** Основные результаты диссертации изложены в 4 статьях, опубликованных в зарубежных и центральных российских изданиях, а также в тезисах 15 докладов на следующих конференциях: IV Всероссийская конференция молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2003); III, IV и V Научные конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ "Материалы и технологии XXI века" (Казань, 2003-05); Международная конференция, посвященная 50-ти летию Института Элементоорганических Соединений им. А. Н. Несмеянова "Современные тенденции в элементоорганической и полимерной химии" (Москва, 2004); Итоговая конференция республиканского конкурса научных работ среди студентов на соискание премии им. Н. И. Лобачевского (Казань, 2004); VII Молодежная научная школа-конференция по органической химии (Екатеринбург, 2004); XVI Международная конференция по химии фосфора (Бирмингем, Великобритания, 2004); VIII Молодежная научная школа-конференция по органической химии (Казань, 2005); I Международный симпозиум "Научные достижения в создании лекарственных препаратов" (Москва-Кижи-Валаам-С.-Петербург, 2005); XIV Международная конференция по химии фосфора (Казань, 2005). Материалы исследований докладывались на семинаре кафедры биохимии химического факультета университета г. Вроцлава (Польша, 2006).

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений Казанского государственного университета, является частью исследований по основному научному направлению "Строение и реакционная способность органических, элементоорганических и координационных соединений" и проведена в соответствии с госбюджетными

темами Министерства науки и образования РФ «Теоретическое и экспериментальное исследование взаимосвязи структуры и реакционной способности органических соединений фосфора различной координации, а также производных других непереходных элементов и разработка на его основе эффективных методов синтеза новых типов веществ (рег. № 01200106137)» и «Новое поколение биоактивных, комплексообразующих, экстракционных, ионофорных, мембранно-транспортных и других практически полезных веществ на основе полифункциональных соединений фосфора: синтетический, структурный и механистический аспекты (рег. № 01.2.006 09690)». Исследования проводились при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 03-03-32372-а, 03-03-96225-г2003Татарстан\_а), совместной программы CRDF и Российского Министерства Образования "Фундаментальные исследования и высшее образование" (грант REC-007), программы грантов для молодых ученых BRHE 2004 (№ Y2-C-07-02) и стипендии университета г. Вроцлава (Польша).

**Структура работы.** Работа изложена на 162 страницах, содержит 13 таблиц, 57 рисунков, 24 схемы и 158 библиографических ссылок. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения.

В первой главе рассмотрены литературные данные о методах синтеза, строении и свойствах комплексов дитио(селено)фосфатов, имидодитиофосфатов, N-тиоациламидо(тио)фосфатов с катионами серебра(I) и меди(I).

Вторая глава посвящена обсуждению собственных результатов исследования комплексообразующих свойств N-тиофосфорилтиомочевин и тиофосфорилтиобензамида с катионом меди(I). Обсуждаются данные, полученные с помощью методов ИК, ЯМР спектроскопии в растворе и твердой фазе, рентгеноструктурного анализа (РСА), масс-спектрометрии электронного удара и ES. Особенности строения и свойств полученных комплексов сравниваются с имеющимися в литературе сведениями.

Третья глава содержит описание проведенных экспериментов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Из литературы известно, что 1,3-бидентатные и 1,5-бидентатные лиганды на основе серо- и селенсодержащих производных фосфора проявляют выраженную склонность к образованию полиядерных ассоциатов, строение которых зависит от условий синтеза и природы используемого лиганда. Анализ литературных данных позволяет предположить, что подобная тенденция будет сохраняться и для комплексов катиона  $\text{Cu(I)}$  с N-тиофосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами  $\text{RC(S)NHP(S)R}'_2$  (ТФТ).

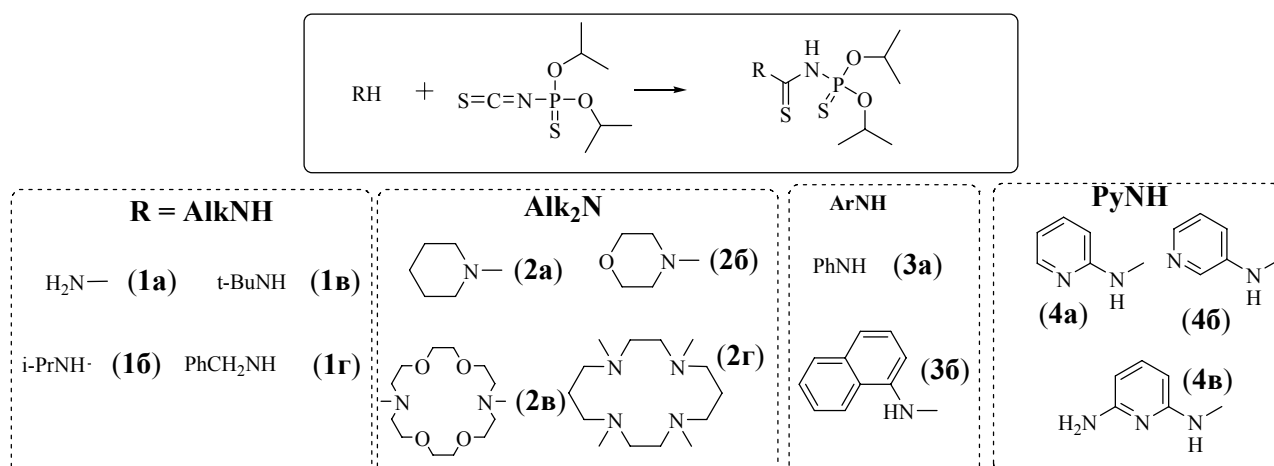
Ранее лишь единственный пример полиядерного хелата меди(I) с ТФТ лигандом был исследован методом рентгеноструктурного анализа (РСА):  $\text{Cu}_3[\text{Et}_2\text{NC(S)NP(S)(OPh)}_2]_3$  [Herrmann E., Richter R., Chau N.T.T. // Z. Anorg. Allg. Chem.-1997.-B. 623, № 3 - S. 403-408.].

Данная диссертационная работа содержит данные о синтезе и свойствах ряда полиядерных комплексов катиона  $\text{Cu(I)}$  с ТФТ лигандами и их

мооядерных аналогов, содержащих дополнительные донорные лиганды (*Dn*), такие как трифенилфосфин, 1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридил. Используемые в работе ТФТ лиганды содержат тиомочевинные и тиоамидные фрагменты (Схема 1).

Среди N-тиофосфорилированных тиомочевин общей формулы  $RC(S)NHP(S)(OPr-i)_2$  (HL), использованных в качестве лигандов, можно выделить 4 основные группы, содержащие заместители R ( $R = AlkNH$  (1a-г),  $Alk_2N$  (2a-в),  $ArNH$  (3a-в),  $PyNH$  (4a-в)), различающиеся строением, стерическими параметрами и электронными эффектами. В их ряду использованы фрагменты, несущие дополнительные реакционные и координационно-активные группы, такие как макроциклы, аминогруппа и пиридиновые фрагменты. N-тиофосфорилтиомочевины были получены присоединением соответствующих аминов к изотиоцианату диизопропилтиофосфорной кислоты. N-Тиофосфорилтиобензамид (HQ) был получен реакцией O,O'-диизопропилхлортиофосфата с тиобензамидом в суперосновной среде.

Схема 1

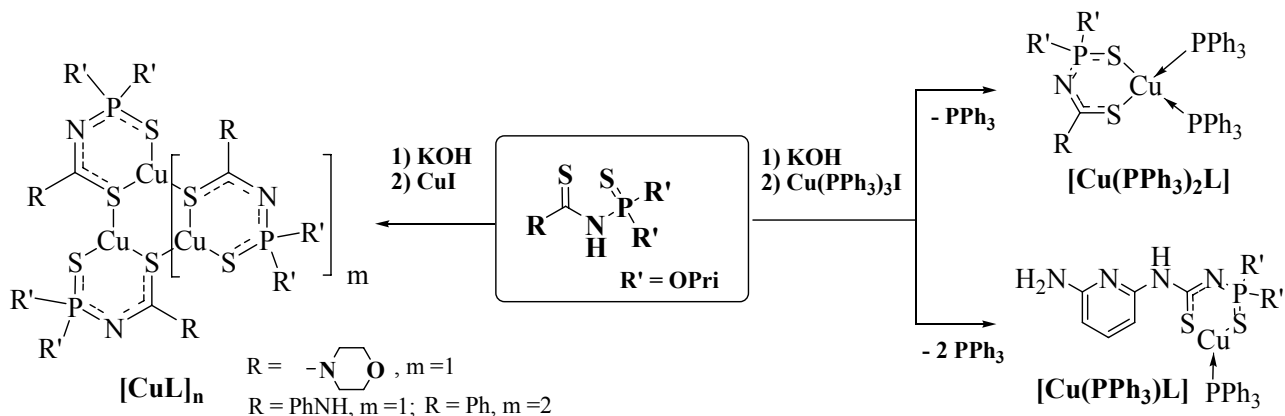


Строение полученных соединений подтверждено методами ИК, ЯМР  $^1H$ ,  $^{31}P$  спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа.

## ХЕЛАТЫ N-ТИОФОСФОРИЛТИОМОЧЕВИН С КАТИОНАМИ МЕДИ (I)

Полиядерные комплексы общей формулы  $[CuL]_n$  синтезированы реакцией калиевых солей лигандов HL с CuI в среде 96 % водного этанола (Схема 2). Реакция калиевых солей тиомочевин с  $Cu(PPh_3)_3I$  в смеси EtOH/ $CH_2Cl_2$  приводит к образованию мооядерных аналогов состава  $[Cu(PPh_3)_2L]$ . В случае тиофосфорилтиомочевины (4в) ( $R = (6\text{-аминопирин-2-ил})\text{амино}$ ), несмотря на избыток трифенилфосфина в реакционной смеси, комплекс имеет состав  $[Cu(PPh_3)L]$ . Все синтезированные соединения выделены индивидуально, их строение установлено с использованием комплекса физических методов, состав подтвержден элементным анализом. Кондуктометрическое исследование в растворе ацетона показало отсутствие электропроводности для всех синтезированных комплексов меди(I) с N-тиофосфорилтиомочевинами.

## Схема 2



Установлено, что во всех исследованных соединениях меди(I) N-тиоацетиламидотиофосфаты участвуют в координации атомами серы тиокарбонильной и тиофосфорильной групп. Сравнительный анализ спектральных данных и данных рентгеноструктурного анализа позволил установить, что стабилизация структуры всех синтезированных нами полиядерных комплексов  $[\text{CuL}]_n$  происходит, в первую очередь, посредством мостиковых связей с участием атомов серы тиокарбонильной группы. Лишь в некоторых случаях ( $\text{R} = \text{PhNH}$ ) лиганды способны к дополнительной координации с участием атомов серы тиофосфорильного фрагмента.

Кристаллическая структура соединений  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]$  ( $\text{R} = \text{морфолин-N-ил}$ ),  $[\text{Cu(PPh}_3)_2\text{L}]$  ( $\text{R} = \text{пиперидин-N-ил}$ ),  $[\text{Cu(PPh}_3)_2\text{L}]$  ( $\text{R} = \text{(пиридин-3-ил)амино}$ ),  $[\text{Cu(PPh}_3)\text{L}]$  ( $\text{R} = \text{(6-аминопирин-2-ил)амино}$ ) и  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]_2$  ( $\text{R} = \text{PhNH}$ ) исследована методом РСА. Кристаллы исследуемых комплексов были получены медленным испарением растворов в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}$  в объемном соотношении 1:2.

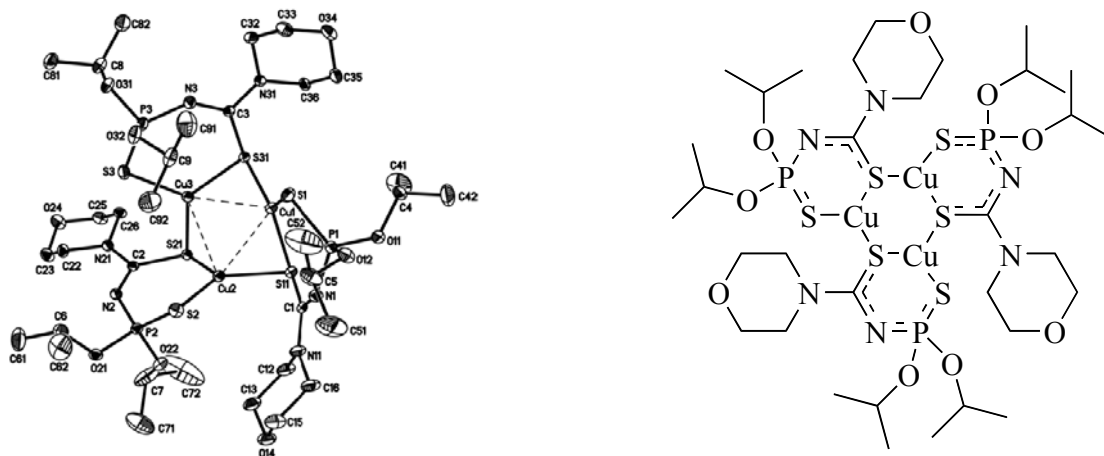


Рис. 1. Кристаллическая структура комплекса  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]$  ( $\text{R} = \text{морфолин-N-ил}$ ).

По данным рентгеноструктурного исследования (Рис. 1) комплекс  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]$  ( $\text{R} = \text{морфолин-N-ил}$ ) представляет собой циклический тример. Цикл образуется за счет мостиковых связей  $\text{Cu-S-Cu}$ , образованных с участием атомов серы тиокарбонильных групп лиганда. Циклический фрагмент  $\text{Cu}_3\text{S}_6$  в



кристалле имеет конформацию кресла. Атомы меди(I) находятся в плоско-тригональном окружении  $\text{CuS}_3$ . Структура молекулы в кристалле существенно искажена и не обладает осью симметрии  $C_3$ .

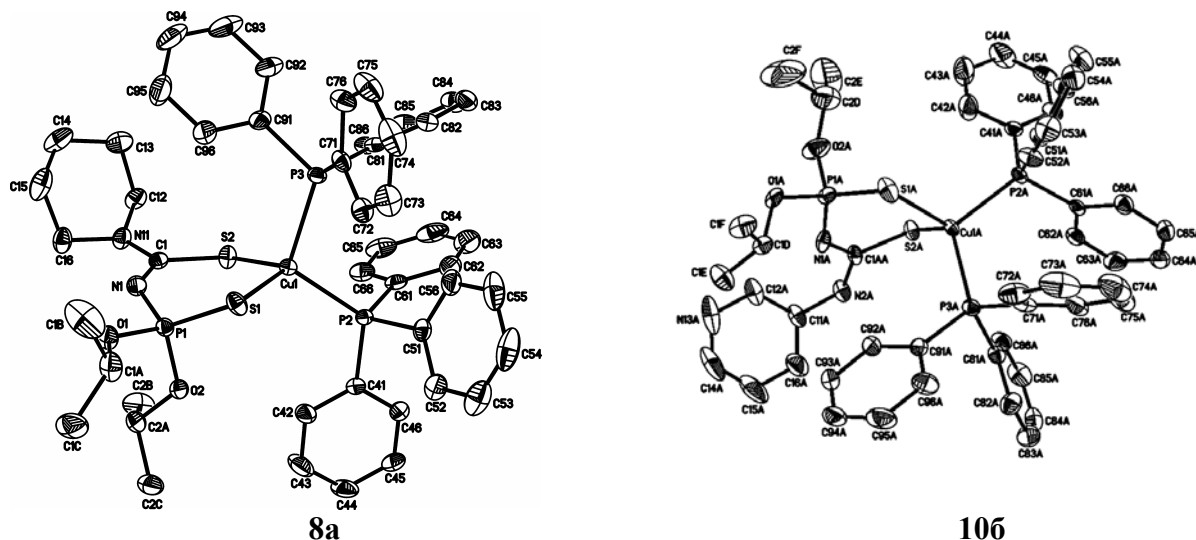


Рис. 2. Кристаллическая структура комплексов  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$  ( $\text{R}$  = пиперидин-N-ил) и ( $\text{R}$  = (пиридин-3-ил)амино).

Комплексы  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$  ( $\text{R}$  = пиперидин-N-ил и  $\text{R}$  = (пиридин-3-ил)амино) (Рис. 2) содержат катион меди в тетраэдрическом окружении  $\text{CuP}_2\text{S}_2$ . Строение шестичленных хелатных циклов в комплексах N-тиофосфорилированных тиомочевин,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$  ( $\text{R}$  = пиперидин-N-ил),  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$  ( $\text{R}$  = (пиридин-3-ил)амино) и  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]$  ( $\text{R}$  = морфолин-N-ил) имеет много общих черт. Так, в молекулах можно выделить плоский фрагмент  $\text{N-C(S)-N-P-O}$ . В кристалле хелатные циклы находятся в конформации полукресла с максимальным отклонением атомов тиофосфорильной серы и меди от плоскости  $\text{N-C(S)-N-P-O}$ . Катион меди(I) в комплексе  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{L}]$  ( $\text{R}$  = (6-аминопиридин-2-ил)амино) находится в плоско-тригональном окружении  $\text{CuPS}_2$  (Рис. 3). В кристалле молекулы объединены в водородно-связанные димеры за счет взаимодействия  $\text{PyNH}_2$  групп с  $\text{OPr-i}$  группами соседней молекулы

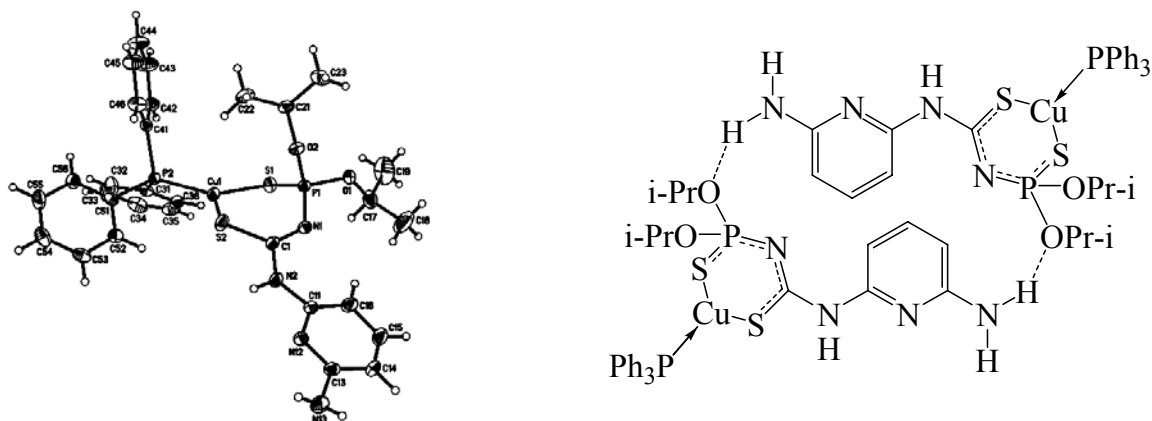


Рис. 3. Кристаллическая структура комплекса  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{L}]$ .

Комплекс тиомочевины  $\text{PhNHC(S)NHP(S)(OPr-i)}_2$  в кристалле представляет собой гексамер  $[(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2]$ , образованный двумя циклическими тримерными

фрагментами  $\text{Cu}_3\text{L}_3$ , связанными между собой парой мостиковых связей  $\text{Cu}-\text{S}(1)-\text{Cu}$  (Рис. 4). Тримеры образованы посредством  $\mu^2$ -атомов серы тиокарбонильных групп лигандов, а в образовании димера тримеров принимают участие  $\mu^2$ -атомы серы тиофосфорильных групп.

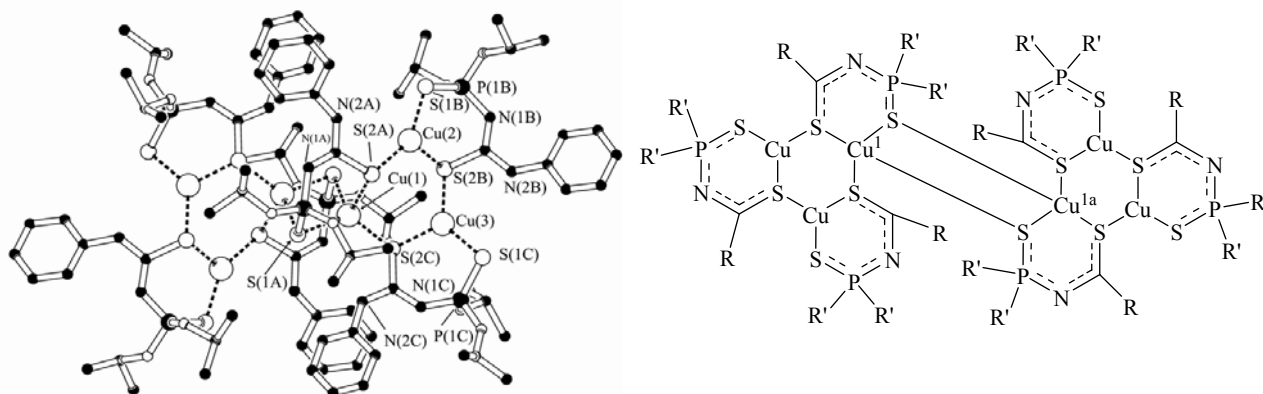


Рис. 4. Первый пример гексаядерного комплекса N-тиофосфорилированной тиомочевины  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]_2$  ( $\text{R} = \text{PhNH}$   $\text{R}' = i\text{-PrO}$ ). Межъядерное расстояние  $\text{Cu}(1)-\text{Cu}(1a)$  составляет 2.836 Å, в остальных случаях 3.6-3.8 Å.

Атомы меди  $\text{Cu}(2)$  и  $\text{Cu}(3)$  имеют плоскотригональное окружение. Атомы  $\text{Cu}(1)$ , участвующие в мостиковом связывании между тримерами, находятся в искаженном тригонально-пирамидальном окружении.

В ЯМР спектрах комплекса  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]_2$  ( $\text{R} = \text{PhNH}$ ) в растворе  $\text{CDCl}_3$  при комнатной температуре наблюдается синглет ядер фосфора и один набор сигналов протонов лиганда. Уширение сигналов или проявление признаков присутствия дополнительных комплексных форм в спектре отсутствует. Описанный нами ранее тример  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]$  ( $\text{R} = \text{морфолин-N-ил}$ ) имеет практически аналогичный вид спектров в растворе, на основании чего можно предположить, что в среде  $\text{CDCl}_3$  при комнатной температуре комплекс  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]_2$  ( $\text{R} = \text{PhNH}$ ) также имеет тримерное строение. По-видимому, при растворении происходит разрыв слабых связей атома меди с атомом серы PS группы соседнего тримерного фрагмента, которые по данным РСА являются самыми длинными в ряду исследованных нами соединений.

## ПОЛИЯДЕРНЫЕ ХЕЛАТЫ МЕДИ(I) С

### N-ТИОФОСФОРИЛТИОБЕНЗАМИДОМ $\text{PhC}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})(\text{OPr-}i)_2$ (HQ)

Реакция калиевой соли N-тиофосфорилтиобензамида  $\text{K}[\text{PhC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{OPr-}i)_2]$  (KQ) с суспензией эквимольного количества иодида меди(I) в среде 96% водного этанола приводит к образованию смеси полиядерных комплексов. Один из компонентов этой смеси был выделен в индивидуальном виде перекристаллизацией из водного этанола. Методом РСА было установлено, что это соединение представляет собой циклический тетрамер  $[\text{Cu}_4\text{Q}_4]$  (Рис. 5).

Из маточного раствора в этаноле выделена смесь, состоящая из полиядерных хелатов меди(I). Исходя из данных масс-спектров и элементного анализа, а также совокупности данных методов ИК,  $^{31}\text{P}$  ЯМР, MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии, можно предположить, что основными компонентами смеси являются комплексы общей формулы  $\text{K}[\text{Cu}_n\text{Q}_{n+1}]$ . Ионная природа

образовавшихся комплексов подтверждена кондуктометрическими исследованиями. Присутствие катионов калия в составе комплексов подтверждено данными фотометрии пламени. Мы предполагаем, что образование комплексов  $K[Cu_nQ_{n+1}]$  вызвано взаимодействием хелата  $[Cu_4Q_4]$  с непрореагировавшей солью лиганда KQ.

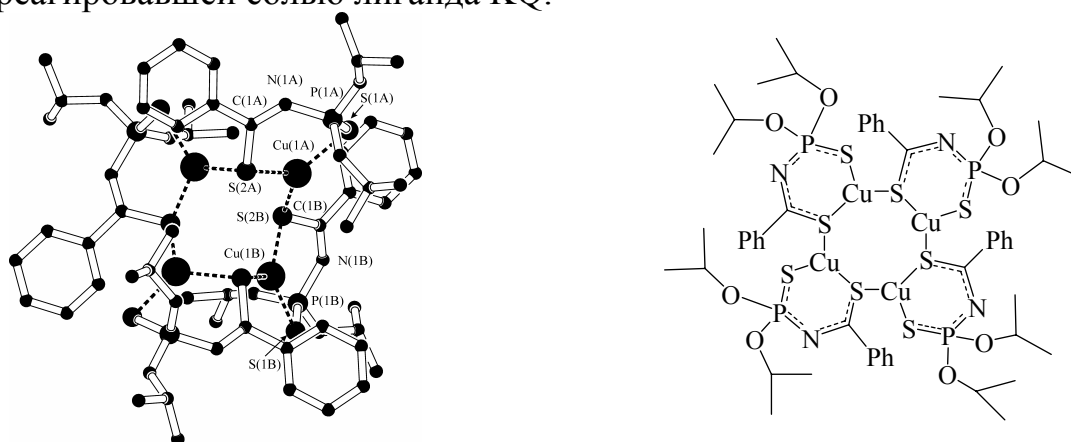


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса  $[Cu_4Q_4]$  (атомы водорода не показаны).

По данным рентгеноструктурного исследования (рис. 5) комплекс  $[Cu_4Q_4]$  представляет собой циклический тетрамер, ядром которого является циклический фрагмент  $Cu_4S_8$ , имеющий конформацию искаженной ванны с вершинами при атомах S(2A) и S(2B). Атомы фосфора в молекуле попарно связаны осью симметрии  $C_2$ , проходящей параллельно оси  $Ob$ .

Интересно, что при использовании в качестве исходного реагента соли лития LiQ полиядерный хелат  $[Cu_4Q_4]$  является единственным продуктом реакции. Идентичность продуктов, полученных разными методами, доказана комплексом физических методов, включая рентгенофазовый анализ.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕЛАТОВ N-ТИОФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ТИОМОЧЕВИН (HL) И ТИОАМИДА (HQ) С КАТИОНАМИ Cu(I) В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ МЕТОДОМ MAS ЯМР $^{31}P$ СПЕКТРОСКОПИИ

Наиболее точным способом определения строения полиядерных ассоциатов хелатов меди(I) является рентгеноструктурный анализ, однако его использование сопряжено с определенными трудностями в том случае, когда продукты не удается выделить в кристаллической фазе. В связи с этим значительный интерес представляет поиск спектральных методов, позволяющих получать информацию о строении подобных соединений. Так, исследование методами ЯМР в растворах не позволяет установить состав и строение полиядерных хелатов меди(I). Даже при низких температурах в растворе для подобных структур наблюдается вырождение сигналов в спектре.

Для более детального установления строения полиядерных хелатов меди(I) нами была предпринята попытка провести сравнительный анализ их ЯМР  $^{31}P$  спектров в твердой фазе с использованием методов ЯМР спектроскопии с вращением образца под магическим углом (MAS ЯМР  $^{31}P$ ).

Исследования методом MAS ЯМР  $^{31}P$  проводились совместно с к. ф.-м. н. А. И. Рахматуллиным и ведущим научным сотрудником Франком Файоном (Dr.

Franck Fayon) на базе Центра исследований материалов при высоких температурах, Орлеан, Франция (CRMHT-CNRS, Orléans, France). Для анализа интегральных интенсивностей пиков и точных значений химических сдвигов в спектрах использовалось моделирование в программе *Dmfit*, разработанной нашими соавторами специально для этих целей [D. Massiot, F. Fayon, M. Campron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson // *Magn. Reson. Chem.* - 2002. - V. 40, N 1. - P. 70-76.].

В MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектре тримера  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]$  (R = морфолин-N-ил) содержится три сигнала равной интенсивности, соответствующие трем магнитно-неэквивалентным ядрам фосфора в молекуле, что подтверждается данным рентгеноструктурного анализа, полученным для этого соединения (Рис. 6, С). Аналогичный вид имеет спектр гексамера  $[(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2]$  (R = PhNH), в элементарной ячейке которого присутствует одна центросимметричная молекула, содержащая три типа атомов фосфора.

В элементарной ячейке кристалла тетрамера  $[\text{Cu}_4\text{Q}_4]$  присутствуют четыре эквивалентные молекулы, содержащие две пары эквивалентных ядер фосфора, связанных осью  $\text{C}_2$ . В MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектре эти ядра дают два синглетных сигнала равной интенсивности с химическими сдвигами  $\delta_{\text{P}}$  47.3 и 51.0 м. д. (Рис. 6, А).

Для сравнения мы зарегистрировали MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектр комплекса  $[\text{Ag}_4\text{Q}_4]$  того же лиганда, строение которого было ранее изучено методом РСА [В. Н. Соловьев, А. Н. Чехлов, Н. Г. Забиров, И. В. Мартынов // Докл. РАН. - 1995. - Т. 341, № 4. - С. 502-506.]. Элементарная ячейка комплекса  $[\text{Ag}_4\text{Q}_4]$  содержит четыре эквивалентные молекулы комплекса, обладающие осью симметрии  $\text{S}_4$ . В результате, как и ожидалось, все атомы фосфора оказываются магнитно-эквивалентными и проявляются в спектре в виде синглета. (Рис. 6, В).

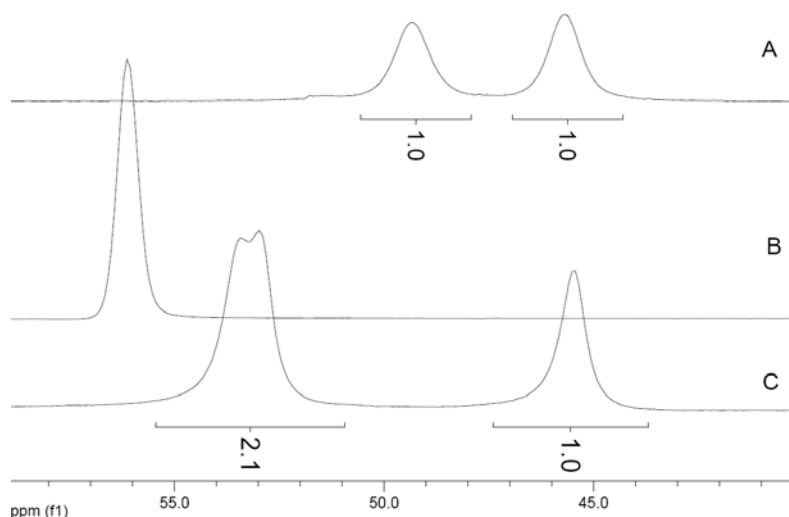
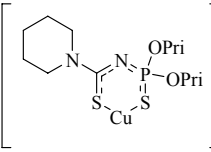
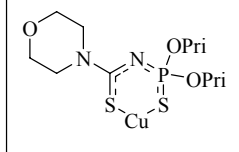
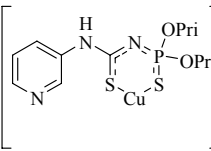
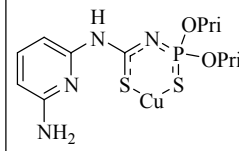
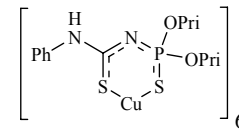


Рис. 6. Фрагменты MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров комплексов  $[\text{Cu}_4\text{Q}_4]$  (А),  $[\text{Ag}_4\text{Q}_4]$  (В) и  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]$  (R = морфолин-N-ил) (С).

Сравнение данных спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  в твердой фазе для полиядерных комплексов, структура которых была установлена методом РСА, с соединениями неизвестного состава позволило выделить среди

синтезированных комплексов общей формулы  $[\text{CuL}]_n$  две группы, характеризующиеся четным значением  $n$  и значением  $n$ , кратным трем (табл. 1).

Таблица 1. Данные MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров поликристаллических образцов комплексов меди(I) и серебра (I)

$[\text{CuL}]_n$ $n$ четное	$\delta_p$ (ppm)	Интегр. инт.	$[\text{CuL}]_n$ $n$ кратно 3	$\delta_p$ (ppm)	Интегр. инт.
	54.9; 55.5	1/1		45.4; 52.8; 53.4	1/1/1
	52.8; 57.0	1/1		49.9; 50.9; 55.8	1/1/1
$\text{Ag}_4\text{Q}_4$	56.1	1/1		48.7; 50.4; 50.9	1/1/1
$\text{Cu}_4\text{Q}_4$	51.0; 47.3				

Из данных рентгеноструктурного анализа (Рис. 2) видно, что молекулы комплексов  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{L-S,S}']$  содержат три разных типа ядер фосфора (PS группа и две неэквивалентные  $\text{PPh}_3$  группы). Спектры MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  этих соединений содержат синглетные сигналы ядер фосфора PS групп. Сигналы ядер фосфора трифенилфосфиновых лигандов представляют собой сложные мультиплеты благодаря константам спин-спинового взаимодействия  $^1J(^{63}\text{Cu}-^{31}\text{P})$  и  $^1J(^{65}\text{Cu}-^{31}\text{P})$  и  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ . Для повышения чувствительности и разрешающей способности был использован метод ЯМР  $^{31}\text{P}$  в твердой фазе с кросс-поляризацией и вращением образца под магическим углом (CP MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$ ).

Моделирование CP MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров комплексов  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{L-S,S}']$  в программе *Dmfit* позволило выделить индивидуальные компоненты мультиплетов и определить константы спин-спинового взаимодействия в системе  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ . В спектрах соединений  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{L-S,S}']$  в растворе эти константы не проявляются из-за быстрого обмена между свободным трифенилфосфином и трифенилфосфином в составе комплекса.

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Соединения меди вызывают интерес исследователей как активные и недорогие катализаторы реакции Хараши и родственных процессов. В последнее десятилетие пристальное внимание ученых направлено на процесс "управляемой" полимеризации (контроль молекулярного веса и молекулярно-массового распределения), осуществляемой в присутствии иницирующих систем на основе комплексов меди. Совместно с к. х. н., доцентом кафедры физической химии Химического института им. А. М. Бутлерова КГУ Зазыбиным А. Г. и аспирантом данной кафедры Осиповой О. Л., была исследована каталитическая активность синтезированных нами моно- и

полиядерных комплексов меди(I) в реакции Хараша, и обнаружена способность данных комплексов способствовать образованию полистирола с низкой степенью полидисперсности. В ходе проведенных исследований обнаружено, что синтезированные нами комплексы меди(I) проявляют высокую активность и хемоселективность в реакции присоединения тетрахлорметана к гексену-1. Кроме того, при их использовании удалось понизить температуру проведения реакции с 120 °С (для комплексов платины(II)) до 100 °С при сохранении примерно одинаковой активности, что также является преимуществом данного типа катализаторов. Введение в реакционную смесь нуклеофильного сокатализатора (азотистые гетероциклы, спирты и т. д.) вместе с полиядерным комплексом меди позволяет проводить реакцию в мягких условиях (при комнатной температуре и при 60 °С), что может представлять большой интерес для дальнейшего применения данной каталитической системы в органическом синтезе.

### КОМПЛЕКСЫ N-ТИОФОСФОРИЛТИОМОЧЕВИН, СОДЕРЖАЩИХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ФРАГМЕНТЫ

В последнее время все больший интерес вызывают супрамолекулярные соединения, в состав которых входят строительные блоки, содержащие катионы металлов. Катион в этом случае может не только играть роль структурного элемента в составе молекулы, но и выполнять функцию электрофильного связывающего центра при многоцентровом связывании субстрата. Синтезированные нами полиядерные комплексы могут быть использованы в качестве таких металлосодержащих строительных блоков.

Реакцией калиевой соли тиомочевин (2г), построенной на основе фрагмента циклама, с  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{I}$  получен тетрафункциональный комплекс (5) (рис. 7). Данные элементного анализа и соотношение интегральных интенсивностей сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  подтверждают состав образовавшегося соединения.

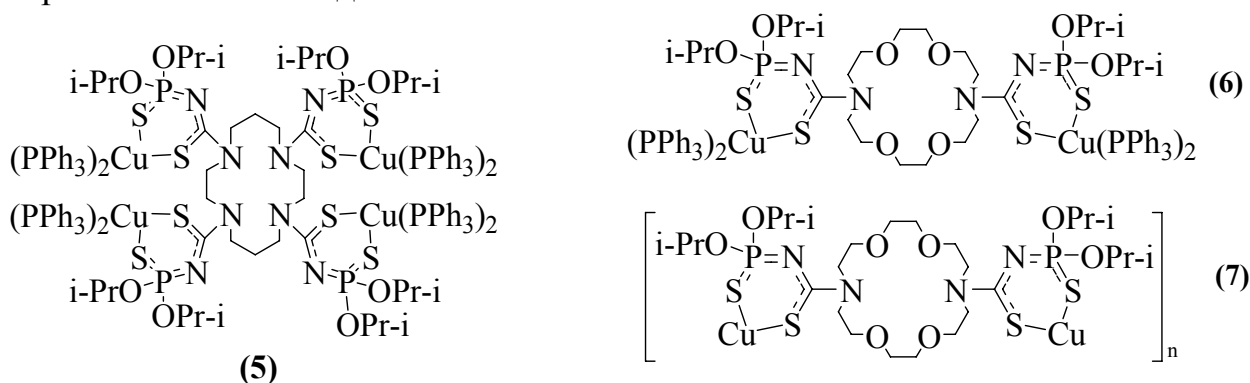


Рисунок 7

Аналогичным способом был синтезирован бифункциональный аналог  $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\text{L}]$  (6), содержащий два хелатных заместителя в молекуле 1,10-диаза-18-краун-6 (рис. 7). Реакция калиевой соли тиомочевин  $\text{K}_2\text{L}$  с иодидом меди(I) позволила выделить продукт (7), имеющий по данным элементного анализа состав  $[\text{Cu}_2\text{L}]$  и содержащий два типа фрагментов, способных к

эффективному взаимодействию с ионами и органическими молекулами: фрагмент диаза-18-краун-6, связывающий катионы щелочных металлов, и два катиона меди(I), способных расширять свою координационную сферу за счет взаимодействия с "мягкими" анионами или нейтральными "мягкими" основаниями Льюиса.

Акцепторное влияние ТФТ заместителей у атомов азота цикла существенно снижает их основность, что не может не сказаться на комплексообразующих свойствах краун-эфирной полости. Нами впервые было изучено взаимодействие комплекса (6) с пикратами щелочных металлов  $M^+Pic^-$  в системе  $[Cu(PPh_3)_2]_2L$  в  $CDCl_3 / (M^+Pic^-) D_2O$  ( $M = Li^+, Na^+, K^+$ ). Контроль за комплексообразованием велся с помощью методов ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{31}P$  спектроскопии.

В результате взаимодействия водного раствора избытка пикрата калия с раствором комплекса  $[Cu(PPh_3)_2]_2L$  (6) в  $CDCl_3$  в ЯМР спектрах краунсодержащего комплекса наблюдаются значительные изменения, свидетельствующие о практически количественном образовании комплексного соединения состава  $[K\{Cu(PPh_3)_2\}_2L]^+Pic^-$  (Рис. 8).

В остальных случаях вид спектров не меняется по сравнению со спектром соединения  $[Cu(PPh_3)_2]_2L$  в  $CDCl_3$  и с холостым опытом:  $[Cu(PPh_3)_2]_2L$  в  $CDCl_3 / D_2O$ . Проведенный эксперимент показал, что исходная краун-содержащая тиомочевина подобными свойствами не обладает.

Характер изменений в спектрах ЯМР свидетельствует об участии в комплексообразовании НЭП атомов кислорода OPr-i и азота N-P групп. Высокую эффективность и селективность комплексообразования соединения  $[Cu(PPh_3)_2]_2L$  по отношению к катиону калия можно объяснить образованием трехмерной полости, которая оказывается слишком просторной для ионов  $Li^+$  и  $Na^+$ .

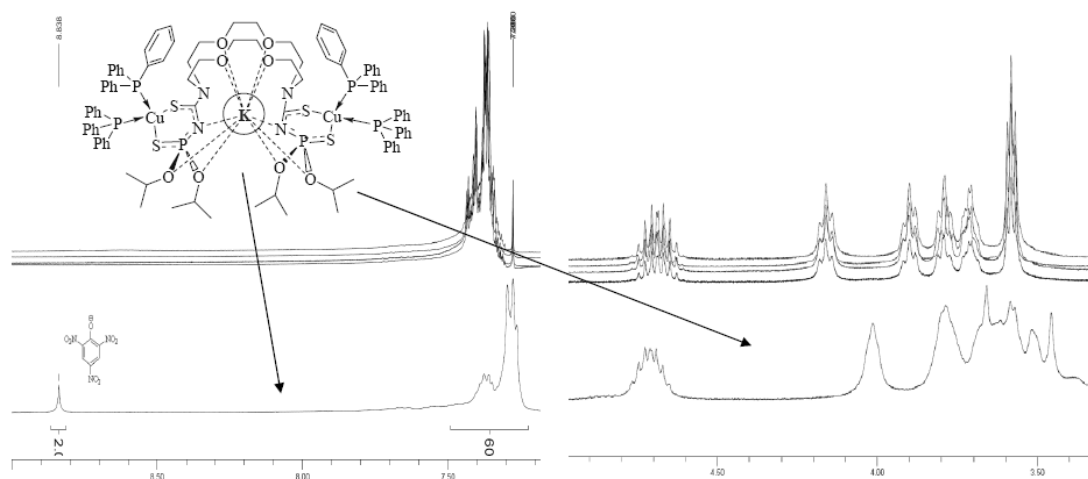


Рис. 8. Фрагменты ЯМР  $^1H$  спектров раствора комплекса  $[Cu(PPh_3)_2]_2L^{CR}$  после экстракции в системе  $[Cu(PPh_3)_2]_2L$  в  $CDCl_3 / (M^+Pic^-) D_2O$  ( $M = Li^+, Na^+, K^+$ ). Отдельно показаны спектры после экстракции раствора  $K^+Pic^-$ .

## КОМПЛЕКСЫ Cu(I) С N-ТИОАЦИЛАМИДОТИОФОСФАТАМИ И 2,2'-БИПИРИДИЛОМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Гетеролигандные комплексы меди (I) состава  $[Cu(Dn)RC(S)NP(S)(OPr-i)_2]$  (где  $R = Ph, PhNH$ ;  $Dn$  1,10-фенантролин или 2,2'-бипиридил) получали взаимодействием спиртовых растворов калиевых солей N-тиоациламидо(тио)фосфатов с иодидом меди(I) и 1,10-фенантролином или 2,2'-бипиридилом в хлористом метиле. Их строение было исследовано методами ИК и ЯМР спектроскопии.

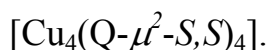
Соединения  $[Cu(Dn)PhC(S)NP(S)(OPr-i)_2]$  были получены встречным синтезом - взаимодействием лигандов с полиядерными комплексами меди. Идентичность выделенных продуктов показана с использованием методов ИК и ЯМР спектроскопии.

Методом ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  спектроскопии изучено взаимодействие полиядерных комплексов  $Cu_4[PhC(S)NP(S)(OPr-i)_2-S,S]_4$ ,  $[Cu_3\{PhNHC(S)NP(S)(OPr-i)_2-S,S\}_3]_2$  и  $Cu_3[MorphC(S)NP(S)(OPr-i)_2-S,S]_3$  с трифенилфосфином и 1,10-фенантролином. Установлено, что уже при недостатке трифенилфосфина в растворе, помимо сигналов полиядерного продукта присутствуют пики комплексных форм  $Cu(PPh_3)L$ . В результате взаимодействия полиядерных хелатов с трифенилфосфином был препаративно выделен комплекс состава  $Cu(PPh_3)L$  ( $L = MorphC(S)NP(S)(OPr-i)_2$ ), строение которого было доказано методами ИК, ЯМР  $^{31}P$  и  $^1H$  спектроскопии.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Реакцией N-тиофосфорилированных тиомочевин и тиоамидов  $RC(S)NHP(S)(OPr-i)_2$  ( $HL$ ;  $R = AlkNH, Alk_2N, ArNH, PyNH, Ph$ ) с иодидом меди(I) и трис-трифенилфосфин иодидом меди(I) впервые синтезированы полиядерные хелаты общей формулы  $[CuL]_n$  и их моноядерные аналоги состава  $[Cu(PPh_3)_2L]$  и  $[Cu(PPh_3)L]$  ( $R = (6\text{-аминопиридин})\text{-}2\text{-ил}$ ). Установлено, что во всех исследованных соединениях меди(I), лиганды участвуют в координации атомами серы тиокарбонильной и тиофосфорильной групп. Стабилизация структуры всех синтезированных нами полиядерных комплексов  $[CuL]_n$  происходит, в первую очередь, посредством мостиковых связей с участием атомов серы тиокарбонильной группы.
2. Методом РСА установлено, что в кристалле комплекса тиомочевин  $PhNHC(S)NHP(S')(OPr-i)_2$  наблюдается дополнительное мостиковое связывание с участием атомов серы тиофосфорильного фрагмента. Для N-тиофосфорилированных тиомочевин это первый пример  $\mu^2\text{-}S, \mu^2\text{-}S'$ -координации в хелатных комплексах.
3. Взаимодействие солей N-тиофосфорилтиобензамида  $M[PhC(S)NP(S)(OPr-i)_2]$  ( $M^+Q^-$ ) с иодидом меди(I) в зависимости от природы катиона щелочного металла  $M^+$  может приводить к продуктам различного состава. Реакция калиевой соли  $K^+Q^-$  с эквимольным количеством  $CuI$  приводит к смеси комплексов состава  $[Cu_4(Q-\mu^2\text{-}S,S)_4]$  и  $K[Cu_nQ_{n+1}]$ , тогда как при использовании соли лития наблюдается образование единственного продукта





4. Сравнение данных спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  в твердой фазе для полиядерных комплексов, структура которых была установлена методом РСА, с остальными синтезированными нами соединениями, позволило выделить среди комплексов общей формулы  $[\text{CuL}]_n$  две группы, характеризующиеся четным значением  $n$  и значением  $n$ , кратным трем
5. Установлено, что взаимодействие полиядерных комплексов  $[\text{CuL}]_n$  с дополнительными донорными лигандами ( $Dn$ ), такими как трифенилфосфин, 1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридил приводит к диссоциации полиядерных молекул. На ряде примеров показано, что к аналогичному результату приводит введение лиганда ( $Dn$ ) в реакционную смесь  $\text{CuI} + \text{K}^+\text{L}^-$ .
6. Разработанные нами методы синтеза хелатов меди(I) могут быть применены для модификации макроциклов экзоциклическими хелатными группами. Реакции тетрафункциональной тиомочевины, содержащей фрагмент циклама ( $\text{H}_4\text{L}^{\text{Cycl}}$ ), и бифункциональной тиомочевины на основе фрагмента 1,10-диаза-18-краун-6 ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{CR}}$ ) с  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{I}$  и  $\text{CuI}$  позволили синтезировать комплексы состава  $[(\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3)_4\text{L}^{\text{Cycl}}]$ ,  $[(\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3)_2\text{L}^{\text{CR}}]$  и  $[\text{Cu}_2\text{L}^{\text{CR}}]$ . Экстракция раствора пикрата калия в  $\text{D}_2\text{O}$  раствором комплекса  $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\text{L}]$  в  $\text{CDCl}_3$  приводит к практически количественному образованию комплексного соединения состава  $[\text{K}\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2\text{L}]^+\text{Pic}^-$ . Для катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  в аналогичных условиях степень экстракции незначительна и образование комплексов не может быть зафиксировано методом ЯМР. Исходная краун-содержащая тиомочевина  $\text{H}_2\text{L}$  подобной селективностью не обладает.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Соколов Ф. Д. Синтез *N*-Тиофосфорилтиомочевин, содержащих 2- или 3-Аминопиридиновые Фрагменты / Ф. Д. Соколов, М. Г. Бабашкина, Д. А. Сафин, Н. Г. Забиров, Р. А. Черкасов // Ж. общ. химии. - 2006. - Т. 76, № 8. - С. 1396-1397.
2. Zabirow N. G. Copper(I) complexes of *N*-thioacylamido(thio)phosphates and triphenylphosphine / N. G. Zabirow, A. Yu. Verat, F. D. Sokolov, M. G. Babashkina, D. B. Krivolapov, V. V. Brusko, I. A. Litvinov // Inorg. Chim. Acta. - 2006. - V. 359, N 2. - P- 475-483.
3. Zazybin A. Addition of tetrachloromethane to alkenes catalyzed by copper(I) complexes with *N*-thioacylamidothiophosphate ligands / A. Zazybin, O. Osipova, U. Khusnutdinova, I. Aristov, B. Solomonov, F. Sokolov, M. Babashkina, N. Zabirow // J. Mol. Cat. A: Chem. - 2006. - V. 253, N 1/2. - P- 234-238.
4. Safin D. A. Complexes of novel *N*-(diisopropoxythiophosphoryl)thiourea derivative of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane with  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2^+$  cations / D. A. Safin, M. G. Babashkina, F. D. Sokolov, N. G. Zabirow, J. Galezowska, H. Kozlowski // Polyhedron. Принято к печати. N. POLY-D-06-00537.
5. Бабашкина М. Г. Комплексы Cu(I) с *N*-тиоациламинофосфатами и трифенилфосфином / М. Г. Бабашкина, А. Ю. Вэрат, Ф. Д. Соколов, Д. А. Сафин, Д. Б. Криволапов // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной

химии". - Саратов, 2003. - С. 53.

6. Бабашкина М. Г. Комплексы Cu(I) с N-тиоациламидофосфатами / М. Г. Бабашкина, Н. Г. Забиров, А. Ю. Вэрат, Ф. Д. Соколов, Д. Б. Криволапов, И. А. Литвинов, В. В. Бруско // Тезисы докладов III Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ "Материалы и технологии XXI века". - Казань, 2003. - С. 14.

7. Бабашкина М. Г. Полиядерные хелаты N-тиоациламидотиофосфатов с катионами Cu(I) - основа для создания новых типов супрамолекулярных комплексообразователей / М. Г. Бабашкина, Ф. Д. Соколов, Л. Н. Ямалиева, Б. И. Хайрутдинов, В. В. Бруско, Д. Б. Криволапов, Ю. К. Синяшина, И. А. Литвинов, Р. А. Черкасов, Н. Г. Забиров // Тезисы докладов IV Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ "Материалы и технологии XXI века". - Казань, 2004. - С. 13.

8. Sokolov F. D. Polynuclear complexes of N-thioacylamidothiophosphates with Cu(I) cation / F. D. Sokolov, M. G. Babashkina, N. G. Zabirov, L. N. Yamalieva, B. I. Khairutdinov, D. B. Krivolapov, Yu. K. Sinyashina, I. A. Litvinov, R. A. Cherkasov // Abstracts of the International Conference Dedicated to 50<sup>th</sup> Anniversary of A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS) "Modern trends in organoelement and polymer chemistry". - Moscow, 2004. - P. 138.

9. Бабашкина М. Г. Комплексы Cu(I) с N-тиоациламидотиофосфатами и трифенилфосфином / М. Г. Бабашкина, Д. А. Сафин // Сборник тезисов итоговой конференции Республиканского конкурса научных работ среди студентов на соискание премии имени Н. И. Лобачевского. - Казань, 2004. - С. 38.

10. Бабашкина М. Г. Комплексы N-тиоациламидотиофосфатов с катионом Cu(I) / М. Г. Бабашкина, Ф. Д. Соколов, Л. Н. Ямалиева, Б. И. Хайрутдинов, В. В. Бруско, Д. Б. Криволапов, Ю. К. Синяшина, И. А. Литвинов, Р. А. Черкасов, Н. Г. Забиров // Тезисы докладов VII Молодежной научной школы-конференции по органической химии. - Екатеринбург, 2004. - С. 228.

11. Sokolov F. D. New N-thioacylamidothiophosphate complexes with Cu(I) cation / F. D. Sokolov, N. G. Zabirov, M. G. Babashkina, S. V. Baranov, L. N. Yamalieva, B. I. Khairutdinov, V. V. Brusko, D. B. Krivolapov, Yu. K. Sinyashina, I. A. Litvinov // Abstracts of the 16<sup>th</sup> International Conference on Phosphorus Chemistry. - Birmingham (UK), 2004. - P. 148.

12. Zabirov N. G. Complexes of crown-containing N-thioacylamidophosphates with *d*-metal cations as a basis for the preorganized complexing agents creation / N. G. Zabirov, F. D. Sokolov, V. V. Brusko, L. N. Yamalieva, M. G. Babashkina, D. A. Safin, B. I. Khairutdinov, A. Yu Verat, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov, R. A. Cherkasov // Abstracts of the 16<sup>th</sup> International Conference on Phosphorus Chemistry. - Birmingham (UK), 2004. - P. 148.

13. Бабашкина М. Г. Полиядерные хелаты меди(I) с N-тиоациламидофосфатами / М. Г. Бабашкина, Ф. Д. Соколов, Н. Г. Забиров, Б. И. Хайрутдинов, В. В. Бруско, Д. Б. Криволапов, Ю. К. Синяшина, И. А. Литвинов, Р. А. Черкасов // Тезисы докладов IV Научной конференции молодых ученых, аспирантов и

студентов научно-образовательного центра КГУ "Материалы и технологии XXI века". - Казань, 2005. - С. 14.

14. Babashkina M. G. Structure and properties of N-thiophosphorylated thiourea and thiosemicarbazide complexes with Cu(I) and  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2^+$  cations / M. G. Babashkina, F. D. Sokolov, N. G. Zabiroy, B. I. Khairutdinov, O. L. Osipova, D. B. Krivolapov. I. A. Litvinov, R. A. Cherkasov // Abstracts of the 14<sup>th</sup> International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds "ICCPX XIV". - Kazan, 2005. - P. 14.

15. Osipova O. L.  $\text{CCl}_4$  addition to 1-hexene in the presence of copper(I) complexes with N-thioacylamidophosphates / O. L. Osipova, A. G. Zazybin, I. V. Aristov, B. N. Solomonov, F. D. Sokolov, M. G. Babashkina, N. G. Zabiroy, R. A. Cherkasov // Abstracts of the 14<sup>th</sup> International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds "ICCPX XIV". - Kazan, 2005. - P. 113.

16. Sokolov F. D. Polynuclear N-thioacylamidothiophosphate complexes as a basis for the preorganized complexing agents creation / F. D. Sokolov, M. G. Babashkina, N. G. Zabiroy, B. I. Khairutdinov, O. L. Osipova, D. B. Krivolapov. I. A. Litvinov, R. A. Cherkasov // Abstracts of the 14<sup>th</sup> International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds "ICCPX XIV". - Kazan, 2005. - P. 20.

17. Осипова О. Л. Реакция присоединения тетрахлорметана к алкенам в присутствии N-тиоациламидофосфатных комплексов меди(I) / О. Л. Осипова, А. Г. Зазыбин, Б. Н. Соломонов, М. Г. Бабашкина, Ф. Д. Соколов, Н. Г. Забиров, Р. А. Черкасов // Тезисы докладов VIII Молодежной научной школы-конференции по органической химии. - Казань, 2005. - С. 111.

18. Бабашкина М. Г. Супрамолекулярная ассоциация хелатов меди(I) с N-тиоациламидофосфатами / М. Г. Бабашкина, Ф. Д. Соколов, Н. Г. Забиров, Б. И. Хайрутдинов, Д. Б. Криволапов, Ю. К. Синяшина, И. А. Литвинов, Р. А. Черкасов // Тезисы докладов VIII Молодежной научной школы-конференции по органической химии. - Казань, 2005. - С. 121.

19. Babashkina M.G. Complexes of N-thiophosphoryl thioamides, thioureas and thiosemicarbazides with Cu(I) cation / M. G. Babashkina, F. D. Sokolov, N. G. Zabiroy, B. I. Khairutdinov, V. V. Brusko, O. L. Osipova, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov // Abstracts of the First International Symposium "Advances in Science for Drug Discovery". - Moscow-Kiji-Valaam-St.Petersburg, 2005. - P. 27.